

「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」
平成 25 年度採択研究代表者

H27 年度 実績報告書

野崎 京子

東京大学 大学院工学系研究科
教授

極性基含有ポリプロピレン:触媒開発と樹脂設計

§ 1. 研究実施体制

(1)「野崎」グループ

- ① 研究代表者:野崎 京子 (東京大学大学院工学系研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・プロピレンと極性モノマー共重合体の合成 (Pd, Fe 触媒の開発、ランダムスクリーニング)
 - ・「フレキシブル立体効果」に着目した空間制御

(2)「田谷野」グループ

- ① 主たる共同研究者:田谷野 孝夫 (日本ポリケム株式会社研究開発部、部長)
- ② 研究項目
 - ・プロピレンと極性モノマー共重合体の合成 (Ni, Pd 触媒の開発、ランダムスクリーニング)
 - ・新材料創出 (材料シミュレーション)

§ 2. 研究実施の概要

ポリプロピレンは広く一般に用いられている汎用樹脂で、安価で強度・耐熱性・耐薬品性に優れ、ポリエチレンに次ぐ巨大市場をもつ合成高分子である。一方で、接着性、相溶性、着色性に劣るなどの欠点がある。これらの欠点を補うために現在は、プロピレンの重合によってポリプロピレンを合成した後、無水マレイン酸のグラフト化や、塩素化によって改質している。これに対し本研究は、プロピレンと、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどの極性モノマーをランダムに共重合させて、ポリプロピレン主鎖に直接、極性官能基を導入した「新ポリプロピレン」を創製することを目的とする。この目的達成のため、平成 27 年度は以下の三つの課題に取り組んだ。

1. プロピレンと極性モノマー共重合体の合成

エチレンと極性モノマーの共重合に実績のある Pd, Ni を主軸に配位子探索を行い、プロピレン/極性モノマー共重合の新規配位子として IzQO 骨格を発見した。また、従来の P~SO₃ 系触媒においてもリン上の置換基を工夫することで、プロピレン/極性モノマーの共重合に成功した。頭尾構造の制御された、プロピレンと極性モノマーの共重合体合成の初めての例である。 Ni 触媒についても検討を進めており、Pd, Ni 以外の金属についても、ランダムスクリーニングによる触媒評価手法から第4周期遷移金属触媒の設計にかかわる示唆を得た。

2. 高分子量化と立体規則性の制御

ホスフィン-スルホナート配位子のパラジウム錯体をもちいる触媒系について、我々がエチレン重合系でこれまでに見出しているリン原子上の置換基の B5 パラメータと分子量の相関が、プロピレン重合にも適用可能であることを見出した。すなわち、リン原子上の大きい B5 パラメータをもつ(かさ高い)置換基を用いると、プロピレン単独重合において高い分子量のポリプロピレンが得られた。

3. 新材料創出

昨年度の官能基種・量の選択指針に加え、今期新たに官能基位置の指針設定に取り組み、親和性発現対象によっては官能基の空間的配置を制御することによる「官能基の運動自由度」に重要な意味があるという理論的示唆を得た。またこの自由度に関する仮説を実験的に検証し、これが事実であることを確認することができた。

原著論文

- 1) Copolymerization of Propylene and Polar Monomers Using Pd/IzQO Catalysts
R. Nakano, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 10934-10937 (2015).
- 2) Copolymerization of Ethylene and Polar Monomers Using Ni/IzQO Catalysts
W. Tao, R. Nakano, S. Ito, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 2835-2839 (2016).
- 3) Ligand-Controlled Insertion Regioselectivity Accelerates Copolymerisation of Ethylene with Methyl Acrylate by Cationic Bisphosphine Monoxide-Palladium Catalysts. Y. Mitsushige, B. P. Carrow, S. Ito, K. Nozaki, *Chem. Sci.*, **7**, 737-744 (2016).